

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(6)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C14C 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15276 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04318

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1995 (03.11.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 40 846.3 15. November 1994 (15.11.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETH, Manfred [DE/DE]; Gartenstrasse 10, D-67280 Ebertsheim (DE). CARLE, Jürgen [DE/DE]; An der Bleiche 17, D-67071 Ludwigshafen (DE). BIRKHOFER, Hermann [DE/DE]; Pater-Kolbe-Weg 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). KNEIP, Michael [DE/DE]; Untergasse 85, D-67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlich

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING LEATHER AND FURS USING POLYMER TANNING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEDER UND PELZFELLEN UNTER VERWENDUNG VON POLYMERGERBSTOFFEN

(57) Abstract

The invention concerns the preparation of leather and furs by tanning without the use of plant, synthetic and mineral tanning agents and only with polymer tanning agents. Aldehydes or reactive carbonyl compounds can optionally be used in the pre-tanning stage.

(57) Zusammenfassung

Herstellung von Leder und Pelzfellen durch Gerbung in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen bei der Vorgerbung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Uzbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen unter Verwendung von Polymergerbstoffen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen unter Verwendung von Polymergerbstoffen.

10

Die bislang weltweit übliche Mineralgerbung, insbesondere die Chromgerbung, welche mengenmäßig den weitaus größten Anteil hat, kommt aus ökologischen Gründen immer mehr unter Beschluß. Die Gerbereiabwässer müssen von Chromsalzen befreit werden, Falzspäne und abgeschnittene Lederreste auf Sondermülldeponien entsorgt werden.

Seit einigen Jahren versucht man deshalb, alternative Gerbungen auf dem Markt einzuführen. In der Regel geht man dabei von mit 20 Aldehyden wie Formaldehyd oder Glyoxal stabilisierten Blößen aus, die nach dem Falzen auf eine bestimmte Stärke gebracht werden. Anschließend werden die Blößen mit vegetabilen, synthetischen oder chromfreien mineralischen Werkstoffen gegerbt, mit natürlichen oder synthetischen Fettungsmitteln gefettet und mit Leder- 25 farbstoffen gefärbt.

Neben ökologischen Problemen mit Schwermetallverbindungen generell treten hierbei auch Umweltprobleme mit den anderen genannten Gerbmitteln auf, denn auch vegetabile Gerbstoffe, welche oft 30 toxikologisch bedenkliche Phenolderivate enthalten, und synthetische Gerbstoffe ("Syntane"), welche meist Kondensationsprodukte aus giftigen und reizenden Ausgangsmaterialien wie Phenolen oder Formaldehyd darstellen, stehen unter Beschluß. Darüber hinaus treten bei solchen Gerbeverfahren in der Regel Abwasserprobleme 35 auf, die Belastung mit organischem Material (CSB-Wert) ist aufgrund von schlechter Gerbflossen auszehrung viel zu hoch. Als weiterer Nachteil kommt of noch hinzu, daß die so hergestellten Leder in ihren Eigenschaften wie Lichtechnik oder Wärmever- gilbungsstabilität nicht befriedigen.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen bereitzustellen, das einfach und kostengünstig ist, ohne die genannten ökologisch nachteiligen Gerbstoffe auskommt und dennoch Produkte 45 mit hoher Qualität und hervorragenden Eigenschaften liefert.

2

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Gerbung in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen durchführt und zur Gerbung nur

5 Polymergerbstoffe und gegebenenfalls zur Vorgerbung Aldehyde oder reaktive Carbonylverbindungen verwendet.

In der Praxis wird das erfindungsgemäße Verfahren meist so ausgeführt, daß man eine Vorgerbung unter Verwendung von Aldehyden

10 oder reaktiven Carbonylverbindungen, Polymergerbstoffen oder einer Mischung hieraus und eine Ausgerbung unter Verwendung von einem oder mehreren Polymergerbstoffen oder einer Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln durchführt.

15 Die Vorgerbung dient im wesentlichen der Stabilisierung der Blößen, die dadurch erst falzbar werden. Die sich anschließende Ausgerbung stellt den eigentlichen Gerbungsschritt dar.

Bei der Ausgerbung ist es oft zweckmäßig, gleichzeitig eine

20 Fettung des Leders vorzunehmen und dazu entsprechende Fettungsmittel mitzuverwenden. Polymergerbstoffe weisen häufig gleichzeitig in mehr oder weniger starkem Umfang fettende Eigenschaften auf, die in einigen Fällen durch Modifikation in der Gerbmittel-formulierung, etwa durch Emulgatorzugabe, zur dominierenden

25 Eigenschaft gemacht werden können. Im Prinzip können jedoch auch alle üblichen nicht-gerbenden Fettungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Ausgerbung mit eingesetzt werden.

Als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt eignen sich vor allem

(a) aliphatische Dialdehyde mit 2 bis 8 C-Atomen,

(b) aromatische Dialdehyde mit 8 bis 14 C-Atomen,

35 (c) araliphatische Dialdehyde mit 9 bis 16 C-Atomen,

(d) aliphatische einbasische Aldehydcarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen,

40 (e) aliphatische ein- oder zweibasische Ketocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen oder

(f) Formaldehyd

45

oder Mischungen der Aldehyde (a) bis (f), wobei die genannten Aldehyde auch in Form ihrer Acetale mit aliphatischen ein- oder zweiwertigen C₁- bis C₁₀-Alkoholen, welche zusätzlich mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus 5 pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein können, vorliegen können.

Als aliphatische Dialdehyde (a) sind insbesondere gesättigte Strukturen, d.h. Strukturen ohne weitere reaktive Zentren wie 10 Doppelbindungen oder Dreifachbindungen, geeignet. Die aliphatische Kette kann jedoch durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Insbesondere kommen α, ω -Dialdehyde wie Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 3-Oxaglutardialdehyd, Adipindialdehyd, 15 Pimelindialdehyd und der von Korksäure abgeleitete Dialdehyd in Betracht.

Als aromatische Dialdehyde (b) sind beispielsweise Terephthalodialdehyd, Naphthalindialdehyd oder 2,5-Dimethylterephthalodialdehyd zu nennen.

Als araliphatische Dialdehyde (c) kommen z.B. p-Phenylen-diacetaldehyd, p-Phenylen-di-3-propionaldehyd und p-Phenylen-di-4-butyraldehyd in Betracht. Hier sind auch Verbindungen mit einer 25 aromatischen und einer aliphatischen Aldehydfunktion zu nennen, z.B. p-Formylphenylacetalddehyd.

Bei den Aldehydcarbonsäuren (d) eignen sich insbesondere ω -Aldehydcarbonsäuren wie Malonsäuremonoaldehyd, Bernsteinsäuremonoaldehyd, Glutarsäuremonoaldehyd, Adipinsäuremonoaldehyd, Pimelinsäuremonoaldehyd oder Korksäuremonoaldehyd. Von ganz 30 besonderem Interesse ist hier Glyoxylsäure.

Beispiele für Ketocarbonsäuren (e) sind Brenztraubensäure, 35 Lävulinsäure, Mesoxalsäure, α -Oxoglutarsäure und Oxalessigsäure. Hierbei werden α -Ketocarbonsäuren bevorzugt.

Liegen die Dialdehyde (a) bis (c) als Acetale vor, sind meist beide Aldehydfunktionen acetalisiert. Verbindungen mit nur einer 40 acetalisierten Aldehydfunktion sind aber gleichwohl im erfundungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

Als Alkohole können zur Acetalisierung vor allem C₁- bis C₃-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol 45 sowie Alkandiole, die mit der Aldehydfunktion ein cyclisches Acetal ausbilden, z.B. 1,2-Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, verwendet werden. Weiterhin können die zur Acetalisierung ver-

wendeten Alkohole mit 1 bis 50 mol, insbesondere 2 bis 30 mol, vor allem 3 bis 15 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein. Beispiele hierfür sind entsprechend ethoxyliertes oder propoxyliertes Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol oder Propylenglykole.

Formaldehyd (f) eignet sich hinsichtlich der Stabilisierungswirkung auf die Blößen genausogut wie die Verbindungen (a) 10 bis (e), wird jedoch aus ökologischen Gründen oft gemieden.

Von den genannten Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen werden aliphatische Dialdehyde (a) mit 2 bis 5 C-Atomen besonders bevorzugt, insbesondere Glyoxal, Glutardialdehyd und 3-Oxaglutar-15 dialdehyd.

Als Polymergerbstoffe sowohl für den Vorgerbungsschritt als auch für den Ausgerbungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen entsprechend wirksame Homo-, Co-, Ter- oder Ppropfpolymeren 20 in Betracht. In aller Regel handelt es sich um carboxylgruppenhaltige Polymere. Vor allem eignen sich folgende Stoffgruppen:

- A) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Homopolymerisate einer Molmasse von 1000 bis 200000, insbesondere 2000 bis 100000 (entsprechend K-Werten von 12 bis 150, insbesondere 15 bis 120); diese Polycarboxylate können in der freien Säureform oder als Salze, beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, eingesetzt werden;
- 30 B) Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenyl-estern im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 einer Molmasse von 1000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Copolymerisate mit C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; solche Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-B 498 634 beschrieben;
- C) Co- und Terpolymerisate von C₂- bis C₄-Olefinen (C1) mit 40 Acryl- oder Methacrylsäure (C2) oder mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern, vorzugsweise C₁- bis C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, (C3) oder mit einer Mischung aus (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30, bei Copolymerisaten bzw. von (C1):[(C2)+C3)] = 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30 bei Terpolymerisaten, wobei hier (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 99,5:0,5 bis 0,5:99,5 stehen können,

5

einer Molmasse von 2000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Isobuten-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Butadien-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylat-Copolymerisate oder Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-C₁- bis C₈-Alkyl(meth)acrylate;

5 D) Terpolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁- bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid mit K-Werten von 15 bis 80, einem Carboxylgruppengehalt von 6 bis 40 Gew.-% und einem Zahlenverhältnis von tertiären Amino- zu Carboxylgruppen von 1:20 bis 17:20; solche Polymere sind beispielsweise in der

10 15 EP-B 084 134 beschrieben;

E) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300°C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wässrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 167 beschrieben;

F) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wässrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 168 beschrieben;

40 G) Copolymerisate, die

- 50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylate, C₆- bis C₄₀-Alkylmethacrylate, Vinylester von C₈- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus und

6

5 - 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbesteine oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Monocarbonsäuren oder deren Mischungen

10 einpolymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30000 haben, in zumindest partiell neutralisierter Form; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 31 039 beschrieben:

15 H) wässrige Lösungen oder wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von

20 - 40 bis 60 mol-% C₆- bis C₄₀-Monoolefinen oder C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C₆- bis C₄₀-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Komponente, C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit

- 60 bis 40 mol-% monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden

25 oder durch radikalische Copolymerisation von

30 - 50 bis 90 Gew.-% C₆- bis C₄₀-Alkylacrylaten oder -methacrylaten oder Vinylestern von C₆- bis C₄₀-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus mit

- 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäureanhydriden, Halbestern oder Halbamiden von monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäuren, Amiden von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₂-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus

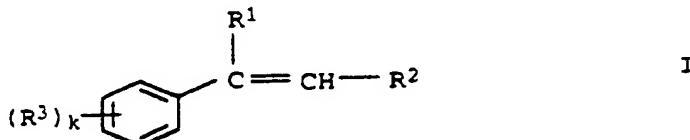
35 zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 30000 erhältlich sind, wobei die in wässrigem Medium vorliegenden Carboxylgruppen zumindest partiell neutralisiert sind und ein Teil der Carboxylgruppen amidiert vorliegen kann, mit einem Gehalt von 0,5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, an Emulgatoren; solche Polymeren-Lösungen bzw. -Dispersionen sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 44 02 029.5 beschrieben;

I) Umsetzungsprodukte von

5 - Homo- oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

-- 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,

10 -- 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



in der R^1 , R^2 und R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

20 -- 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinyllester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren,

25 -- 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer C₂- bis C₆-Olefine und

30 -- 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₅-Carbonsäuren,

35 wobei der genannten Monomerenmischung noch bis zu 10 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

40 - Aminen der allgemeinen Formel R⁴R⁵NH, in der R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl und R⁵ C₆- bis C₃₀-Alkyl, C₆- bis C₃₀-Alkenyl, C₆- bis C₈-Cycloalkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R⁶-O-(C_mH_{2m}O)_p-(C_nH_{2n}O)_q-H, in der R⁶ für C₁- bis C₃₀-Alkyl, C₂- bis C₃₀-Alkenyl, C₅- bis C₈-Cycloalkyl oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 0 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen aus derartigen Aminen und Alkoholen;

45 solche Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO-A 93/17130 beschrieben;

8

K) Pfropfpolymeren von pflanzlichen und tierischen Ölen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

- eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 20 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder monoethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder von deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen,
- 0 bis 80 Gew.-% anderer monoethylenisch ungesättigter Monomere, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und
- 0 bis 5 Gew.-% mindestens doppelt ethylenisch nicht konjugiert ungesättigter Monomerer

in Gegenwart von

- pflanzlichen und/oder tierischen Ölen

im Gewichtsverhältnis von (80 bis 1): (20 bis 99);

solche Pfropfpolymeren sind beispielsweise in der DE-A 42 24 456 beschrieben;

L) Wasserlösliche Pfropfpolymerivate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und deren Derivaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

- eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind und
- 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

9

- Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden, oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten Polysacchariden, oxidierten hydrolytisch oder oxidierten enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder Mischungen der genannten Verbindungen

5

im Gewichtsverhältnis von (95 bis 20) : (5 bis 80);

10

solche Ppropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 02 452 beschrieben;

M) Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Ppropfpolymerisaten von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation

15

- eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

20

- 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

25

- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und

30

- 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

35

in Gegenwart von

- Proteinen wie Knochenleim

40

im Gewichtsverhältnis von (95 bis 10) : (5 bis 90);

solche Ppropfpolymerisate sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 44 16 877.2 beschrieben;

45

N) Copolymerisate, erhalten durch Copolymerisation einer ersten Komponente, ausgewählt aus der Reihe der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureester und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureamide oder Gemischen hiervon, sowie einer zweiten Komponente der allgemeinen Formel II



5 wobei X = $(\text{CH}_2)_r$, r ≥ 2 ist und Y eine Carboxylgruppe oder einen OCOR⁷-Rest, einen COOR⁸-Rest oder einen CONR⁹R¹⁰-Rest repräsentiert und Z Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest ist,

10 wobei R⁷ ein C₁-C₂₀-Alkylrest ist,

wobei R⁸ ein C₁-C₃₀-Alkylrest oder ein Alkoxylierungsprodukt hiervon ist,

wobei R⁹ und R¹⁰ Wasserstoff oder einen Alkylrest (C₁-C₂₀) repräsentieren und gegebenenfalls verschieden sind;

15 derartige Copolymerivate weisen vorzugsweise eine Molmasse von 800 bis 30000 auf;

20 typische Beispiele für die erste Komponente sind Maleinsäure-anhydrid und Dibutylmaleinat, typische Beispiele für die zweite Komponente sind ein Undecensäurederivat oder ein Undecenolderivat sowie Alkylvinylether mit 8 bis 20 C-Atomen, Carbonsäurevinylester mit 8 bis 20 C-Atomen und 1-Alkene mit 8 bis 30 C-Atomen einzeln oder im Gemisch;

25 die genannten Copolymerivate sind beispielsweise in der EP-A 567 842 beschrieben;

O) Hydroxylgruppenhaltige Polymerivate, aufgebaut aus

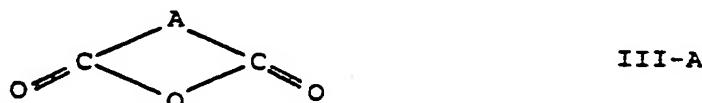
30 - 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel III



worin

35 R₁₁ für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe -CH₂COOH
R₁₂ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe
-COOH
stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei
Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Monomeren
der Formel III-A

40

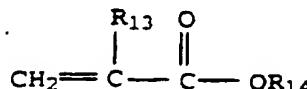


45 worin A für einen Rest $\text{HC}=\text{CH}$ oder einen Rest $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ steht und

11

- 0 bis 90 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel IV

5



IV

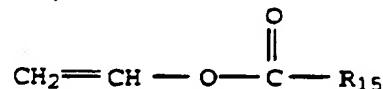
worin

 R_{13} für Wasserstoff oder Methyl und

10 R_{14} für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

- 0 bis 100 Gew.-% an Monomeren der Formel V

15



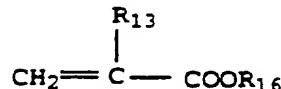
V

worin

20 R_{15} für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und

- 0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel VI

25



VI

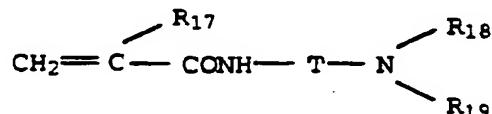
worin

30 R_{13} für Wasserstoff oder Methyl und R_{16} für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht;

35 solche hydroxylgruppenhaltige Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 42 076 beschrieben;

P) Copolymerisate aus 90 bis 20 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure und 10 bis 80 Gew.-% einer Verbindung der Formel VII

40



VII

45 worin in der Formel R_{17} Wasserstoff oder den Methylrest, R_{18} und R_{19} , die gleich oder verschieden sind, den Methyl- oder Ethylrest bedeuten, T für einen gegebenenfalls verzweigten

13

R) Wasserdispersierbare und/oder wasseremulgierbare Urethan-Oligomere mit Fettcharakter (UR-Fettoligomere), enthaltend bei wenigstens überwiegend nichtvernetzter Grundstruktur des Oligomer-Moleküls Kohlenwasserstoff-Fettreste zusammen mit 5 zur Salzbildung befähigten Säuregruppen, wie Sie in der DE-A 42 23 110 beschrieben sind.

Als übliche nicht gerbende Fettungsmittel können vor allem solche aus den folgenden Stoffgruppen eingesetzt werden:

10 - natürliche Fettungsmittel tierischen Ursprungs, z.B. Fischöl, Waltran, Rinderklauenöl oder Talg;

15 - natürliche Fettungsmittel pflanzlichen Ursprungs, z.B. Baumwollsamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl oder Olivenöl;

20 - Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffinöl, niedermolekulares Mineralöl sowie niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen als wässrige Dispersionen;

25 - funktionalisierte Paraffin-Derivate wie chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine;

30 - Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate als wässrige Dispersionen.

Die genannten nicht-gerbenden Fettungsmittel sind meist in 35 wässrigen Systemen voremulgiert und enthalten hierbei in der Regel Emulgatoren. Weiterhin können solche Emulsionen oder Dispersionen organische Lösungsmittel enthalten, um ein tieferes Eindringen und ein gleichmäßiges Verteilen in der gesamten Lederoberfläche zu begünstigen.

35 Die genannten Polymergerbstoffe werden üblicherweise in Form von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen in Mengen von 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, beim Ausgerbungsschritt und in Mengen von 0 bis 40 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Blößengewicht, beim Vorgerbungsschritte eingesetzt.

Bei Mitverwendung von nicht-gerbenden Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt können diese in Mengen bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt werden. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu

14

nicht-gerbenden Fettungsmitteln beträgt dabei insbesondere 99:1 bis 20:80, vor allem 95:5 bis 35:65.

Die genannten Aldehyde bzw. reaktiven Carboxylverbindungen beim

5 Vorgerbungsschritt werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Brüdergewicht, eingesetzt. Verwendet man hierbei eine Mischung aus Polymergerbstoffen und Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen, reduziert sich üblicherweise die Menge der Aldehyde bzw.

10 reaktiven Carbonylverbindungen je nach Anteil an Polymergerbstoffen in der Mischung. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen beträgt hierbei insbesondere 99:1 bis 1:99, vor allem 90:10 bis 10:90.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Polymergerbstoffe bzw. Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt die folgenden ein:

20 (i) ein Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E);

(ii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Homopolymerisat (gemäß Gruppe A) oder einem Pflanzlichen und/oder tierischen Öles auf ein Polymer auf der Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbon-, Sulfo- oder Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder deren Salzen (gemäß Gruppe K) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 10:90, insbesondere 90:10 bis 30:70;

(iii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem nicht-gerbenden Fettungsmittel auf Kohlenwasserstoff- oder Polyalkylenoxid-Basis im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 20:80, insbesondere 95:5 bis 35:65;

(iv) eine Mischung aus einem Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe B) und einem Co- oder Terpolymerisat von C₂- bis C₄-Olefinen mit Acryl- oder Methacrylsäure und/oder Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe C) oder einem Terpolymerisat aus Acryl- oder Meth-

15

acrylsäure, N-(3-Di-C₁- bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid (gemäß Gruppe D) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 1:99, insbesondere 90:10 bis 10:90.

5

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt die oben genannten bevorzugten Aldehyde allein oder in Mischung mit Acryl- oder

10 Methacrylsäure-Homopolymerisaten (gemäß Gruppe A) ein. Weiterhin setzt man in einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform im Vorgerbungsschritt Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisate (gemäß Gruppe A) allein ohne Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen ein.

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegerbten Leder und Pelzfelle können wie üblich gefärbt nachbehandelt und fertiggestellt werden. Auch die Vorbehandlung der Blößen vor der Gerbung, d.h. insbesondere Weiche, Äscher, Entkalkung und Pickel, erfolgt 20 wie gerbereiüblich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Leder und Pelzfelle weisen hohe Qualitäten hinsichtlich ihrer physikalischer Echtheiten, insbesondere der Lichtechtheit und der Wärme- 25 vergilbungsstabilität, auf. Die Leder sind in der Regel sehr weich, wobei der Weichheitsgrad durch die Menge und die Art der Polymergerbstoffe gesteuert werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist universell anwendbar, denn es ist geeignet zur Herstellung aller Lederarten unterschiedlichster Provenienz.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch äußerst vorteilhaft. Es lässt sich einfach und problemlos durchführen und ist kostengünstig, da die verwendeten Polymergerbstoffe und Aldehyde bzw. reaktiven Carbonylverbindungen in der Regel keine teuren Spezialchemikalien darstellen. Durch die Vermeidung der sonst gebräuchlichen umweltbelastenden vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffe wird das erfindungsgemäße Verfahren äußerst attraktiv. Auch liegt die Abwasserbelastung durch die bessere Auszehrung der Gerbflossen 35 40 bei deutlich niedrigeren Werten.

Beispiele

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich bei der Vorgerbung alle Prozentangaben auf das Blößengewicht und bei der Ausgerbung auf das Falzgewicht.

Beispiele Nr. 1 bis 3 (Vorgerbung)

Süddeutsche Rindshaut wurde wie üblich geweicht, geäschert und entkälkt und mit 200 % Wasser von 25°C 10 min gewaschen. Nach Ablassen der Flotte wurde durch Zugabe von 40 % Wasser von 25°C und 6 % Kochsalz, nach 10 min von 2 % 17 gew.-tiger wäßriger Ameisensäure und nach weiteren 30 min von 8 % 10 gew.-tiger Schwefelsäure gepickelt; der pH-Wert betrug hiernach 3,0.

15

Nach 90 min Einwirkung des Pickels wurde durch Zugabe von 3 % Glutardialdehyd (Beispiel 1) bzw. einer Mischung aus 1,5 % Glutardialdehyd und 2 % Polyacrylsäure der Molmasse 2500 (Beispiel 2) bzw. 15 % Polymethacrylsäure der Molmasse 10000 (Beispiel 3) die Vorgerbung durchgeführt. Nach 90 min wurden 20 % 5 gew.-tiger wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung in 5 Portionen langsam zugegeben und es wurde über Nacht stehen gelassen. Der pH-Wert betrug hiernach 4,0. Danach wurde abgewelkt und auf die gewünschte Endstärke gefalzt.

25

Beispiele Nr. 4 bis 10 (Ausgerbung)

Die auf die Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 1 bis 3 wurde mit 200 % Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weiteren 100 % Wasser von 30°C durch Einwirkung von 6 % einer 33 gew.-tigen wäßrigen Dispersion oder Lösung des Mittels I für 60 min und danach von dreimal jeweils 30 % einer 33 gew.-tigen wäßrigen Dispersion oder Lösung einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 90 min für die erste und zweite Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Dem Leder wurden 100 % Wasser von 45°C und nach 20 min 10 % 8,5 gew.-tige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug hiernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt, fixiert und fertiggestellt.

17

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Art der verwendeten Mittel I und II, wobei I entweder ein Polymergerbstoff mit gegebenenfalls fettenden Eigenschaften oder ein emulgiertes nicht-gerbendes Fettungsmittel ist:

5

Ausgerbung Beispiel Nr.	Vorgerbung Beispiel 1	Mittel I	Mittel II
10	4	1 Polymethacrylsäure (Molmasse 10000)	C ₂₀ /C ₂₄ - α -Olefin/MSA-Copolymer
15	5	2 Acrylsäure/Ethylen/ 2-Ethylhexylacrylat-Copolymer	C ₁₆ /C ₂₀ -Alkylacrylat/ Acrylsäure-Copolymer
20	6	2 Rüböl/MSA-Pfropfpolymer (91:9)	C ₂₀ /C ₂₄ - α -Olefin/MSA-Copolymer
	7	3 Acrylsäure/N-(3-Dimethylamino-propyl)acrylamid/ Acrylnitril-Terpolymer	C ₁₆ /C ₂₀ -Alkylacrylat/ Acrylsäure-Copolymer
	8	3 Polyethylen, emulgiert (Molmasse 4000)	C ₂₀ /C ₂₄ - α -Olefin/MSA-Copolymer
	9	3 Polyethylenoxid (Molmasse 2000)	C ₂₀ /C ₂₄ - α -Olefin/MSA-Copolymer
	10	2 ---	C ₂₀ /C ₂₄ - α -Olefin/MSA-Copolymer

25 Die nach den Beispielen 4 bis 10 erhaltenen Leder waren alle in ihren Eigenschaften zufriedenstellend bis sehr gut, insbesondere schnitten sie in der Beurteilung der Lichtechtheit und der Wärmevergilbungsstabilität hervorragend ab. So erhielt das Leder aus Beispiel 10 in der Xeno-Test®-Belichtung (gemäß IUF 402) die Note 4 und im Wärmevergilbungstest (4 Stunden bei 110°C) ebenfalls die Note 4, wogegen entsprechendes synthetisch oder vegetabil ausgegerbtes Leder in diesen beiden Prüfungen nur jeweils die Note 2 erhielt.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Gerbung in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen durchführt und zur Gerbung nur Polymergerbstoffe und gegebenenfalls zur Vorgerbung Aldehyde oder reaktive Carbonylverbindungen verwendet.
2. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Vorgerbung unter Verwendung von Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen, Polymergerbstoffen oder einer Mischung hieraus und eine Ausgerbung unter Verwendung von einem oder mehreren Polymergerbstoffen oder einer Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln durchführt.
3. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymergerbstoffe in Form von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen in Mengen von 3 bis 100 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, beim Ausgerbungsschritt und in Mengen von 0 bis 50 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Blößengewicht, beim Vorgerbungsschritt einsetzt.
4. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymergerbstoffe bzw. Mischungen aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt die folgenden einsetzt:
 - (i) ein Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E);
 - (ii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Homopolymerisat (gemäß Gruppe A) oder einem Pflropfpolymer eines pflanzlichen und/oder tierischen Öles auf ein Polymer auf der Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbon-, Sulfo- oder Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder deren Salzen (gemäß Gruppe K) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 10:90;

19

5 (iii) eine Mischung aus einem Copolymerisat von C₆- bis C₄₀-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem nicht-gerbenden Fettungsmittel auf Kohlenwasserstoff- oder Polyalkylenoxid-Basis im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 20:80;

10 (iv) eine Mischung aus einem Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe B) und einem Co- oder Terpolymerisat von C₂- bis C₄-Olefinen mit Acryl- oder Methacrylsäure und/oder Acryl- oder Methacrylsäure-C₁- bis C₃₀-alkyl- oder -C₂- bis C₃₀-alkenylestern (gemäß Gruppe C) oder einem Terpolymerisat aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C₁-bis C₄-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid (gemäß Gruppe D) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 1:99.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,11 76 788 (CASSELLA FARBWERKE) 27 August 1964 see claim 1 ---	1,2
A	GB,A,1 111 868 (ROHM & HAAS) 1 May 1968 see claims 1-3 ---	1,4
A	EP,A,0 498 634 (ROHM & HAAS) 12 August 1992 see claims 1,7,8 ---	1,4
A	EP,A,0 607 554 (RÖHM) 27 July 1994 cited in the application see claim 1 ---	1,2,4
A	EP,A,0 118 213 (ROHM & HAAS) 12 September 1984 see claim 1 -----	1,4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search 20 February 1996	Date of mailing of the international search report 15.03.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/04318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-1176788		NONE		
GB-A-1111868		BE-A- 672851	25-05-66	
		DE-A- 1494858	09-10-69	
		FR-A- 1457045	16-01-67	
		NL-A- 6515574	09-06-66	
		US-A- 3408319	29-10-68	
EP-A-498634	12-08-92	US-A- 5348807	20-09-94	
		AU-B- 659430	18-05-95	
		AU-B- 1070892	13-08-92	
		CA-A- 2059834	06-08-92	
		CN-A- 1064705	23-09-92	
		DE-D- 69200092	11-05-94	
		DE-T- 69200092	06-10-94	
		EP-A- 0581327	02-02-94	
		ES-T- 2051609	16-06-94	
		HK-A- 66094	15-07-94	
		JP-A- 5059399	09-03-93	
		SG-A- 67494	28-10-94	
		SI-A- 9210121	31-12-94	
EP-A-607554	27-07-94	DE-A- 4242076	16-06-94	
		BR-A- 9305035	21-06-94	
		JP-A- 6212200	02-08-94	
EP-A-118213	12-09-84	US-A- 4526581	02-07-85	
		AU-B- 565853	01-10-87	
		AU-B- 2401984	16-08-84	
		CA-A- 1203353	22-04-86	
		DE-A- 3468046	21-01-88	
		JP-C- 1755930	23-04-93	
		JP-B- 4049880	12-08-92	
		JP-A- 59147100	23-08-84	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen
PCT/EP 95/04318

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,11 76 788 (CASSELLA FARBWERKE) 27.August 1964 siehe Anspruch 1 ---	1,2
A	GB,A,1 111 868 (ROHM & HAAS) 1.Mai 1968 siehe Ansprüche 1-3 ---	1,4
A	EP,A,0 498 634 (ROHM & HAAS) 12.August 1992 siehe Ansprüche 1,7,8 ---	1,4
A	EP,A,0 607 554 (RÖHM) 27.Juli 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1,2,4
A	EP,A,0 118 213 (ROHM & HAAS) 12.September 1984 siehe Anspruch 1 -----	1,4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer Bedeutung anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15.03.96

20. Februar 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1176788		KEINE	
GB-A-1111868		BE-A- 672851 DE-A- 1494858 FR-A- 1457045 NL-A- 6515574 US-A- 3408319	25-05-66 09-10-69 16-01-67 09-06-66 29-10-68
EP-A-498634	12-08-92	US-A- 5348807 AU-B- 659430 AU-B- 1070892 CA-A- 2059834 CN-A- 1064705 DE-D- 69200092 DE-T- 69200092 EP-A- 0581327 ES-T- 2051609 HK-A- 66094 JP-A- 5059399 SG-A- 67494 SI-A- 9210121	20-09-94 18-05-95 13-08-92 06-08-92 23-09-92 11-05-94 06-10-94 02-02-94 16-06-94 15-07-94 09-03-93 28-10-94 31-12-94
EP-A-607554	27-07-94	DE-A- 4242076 BR-A- 9305035 JP-A- 6212200	16-06-94 21-06-94 02-08-94
EP-A-118213	12-09-84	US-A- 4526581 AU-B- 565853 AU-B- 2401984 CA-A- 1203353 DE-A- 3468046 JP-C- 1755930 JP-B- 4049880 JP-A- 59147100	02-07-85 01-10-87 16-08-84 22-04-86 21-01-88 23-04-93 12-08-92 23-08-84